

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

刊行物(3)

(B)20300910272



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-272987

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. C 23 C 30/00 28/00	識別記号 F I.	序内整理番号 C 23 C 30/00 28/00	技術表示箇所 C A
---------------------------------------	--------------	---------------------------------	------------------

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平9-22689	(71)出願人 000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日 平成9年(1997)2月5日	(72)発明者 安田 一浩 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(31)優先権主張番号 特願平8-18565	(72)発明者 末永 誠一 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(32)優先日 平8(1996)2月5日	(72)発明者 和田 国彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(33)優先権主権国 日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 須山 佐一

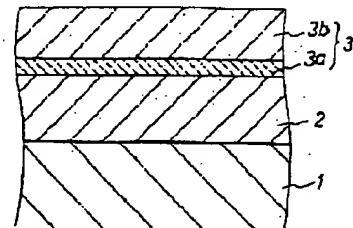
最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐熱部材

(57)【要約】

【課題】セラミックス遮熱層の耐熱疲労特性および耐衝撃性の両特性を共に高めることによって、高温雰囲気でかつ熱サイクルや熱衝撃等が付加されるような運転環境下で、長時間の使用に耐え得る耐熱部材が求められている。

【解決手段】金属基材1上に直接、または金属基材1上に形成された金属結合層2を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層3を具備する耐熱部材である。セラミックス遮熱層3は、金属結合層2(または金属基材1)上に設けられ、高弾性率および高硬度を有する第1のセラミックス層3aと、この第1のセラミックス層3a上に設けられ、低弾性率および低硬度を有する第2のセラミックス層3bとを有している。第1のセラミックス層3aは例えば相対密度が88%以上の高密度層であり、第2のセラミックス層3bは相対密度が88%未満の低密度層である。



(2)

特願平9-272987

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材と、前記金属基材上に直接、または前記金属基材上に形成された金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とを具備する耐熱部材において、

前記セラミックス遮熱層は、前記金属基材または前記金属結合層上に設けられ、弹性率 E_1 を有する高弹性率の第1のセラミックス層と、前記第1のセラミックス層上に設けられ、 $E_2 < E_1$ を満足する弹性率 E_2 を有する低弹性率の第2のセラミックス層とを有することを特徴とする耐熱部材。

【請求項2】 請求項1記載の耐熱部材において、前記第1のセラミックス層は $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の膜厚を有し、前記第2のセラミックス層は $50 \sim 3000 \mu\text{m}$ の膜厚を有し、かつ前記第1のセラミックス層と第2のセラミックス層の合計膜厚は $100 \sim 3000 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする耐熱部材。

【請求項3】 請求項1記載の耐熱部材において、前記第1のセラミックス層は表面粗さ R_1 を有し、かつ前記第2のセラミックス層は $R_2 > R_1$ を満足する表面粗さ R_2 を有することを特徴とする耐熱部材。

【請求項4】 請求項1記載の耐熱部材において、前記第1のセラミックス層は粗粒粉末を用いた高密度溶射法により形成されたセラミックス層であり、かつ前記第2のセラミックス層は粗粒粉末を用いた低密度溶射法により形成されたセラミックス層であることを特徴とする耐熱部材。

【請求項5】 請求項1記載の耐熱部材において、前記金属結合層は、 $M - Cr - Al - Y$ 合金（ただし、 M は Fe 、 Ni および Co から選ばれる少なくとも1種の元素である）からなり、かつ前記第1のセラミックス層と前記金属結合層との界面にアルミニナ層が生成されることを特徴とする耐熱部材。

【請求項6】 金属基材と、前記金属基材上に直接、または前記金属基材上に形成された金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とを具備する耐熱部材において、

前記セラミックス遮熱層は、前記金属基材または前記金属結合層上に設けられ、硬度 H_1 を有する第1のセラミックス層と、前記第1のセラミックス層上に設けられ、 $H_2 < H_1$ を満足する硬度 H_2 を有する第2のセラミックス層とを有することを特徴とする耐熱部材。

【請求項7】 金属基材と、前記金属基材上に直接、または前記金属基材上に形成された金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とを具備する耐熱部材を製造するあたり、

前記金属基材または前記金属結合層上に、 PVD 法、 CVD 法およびスピニングコーティング法から選ばれる1種の成膜法により第1のセラミックス層を形成する工程と、前記第1のセラミックス層上に、溶射法により第2のセ

ラミックス層を形成する工程とを有することを特徴とする耐熱部材の製造方法。

【請求項8】 金属基材と、前記金属基材上に直接、または前記金属基材上に形成された金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とを具備する耐熱部材を製造するあたり、前記金属基材または前記金属結合層上に、粗粒粉末を用いた高密度溶射法により第1のセラミックス層を形成する工程と、

前記第1のセラミックス層上に、粗粒粉末を用いた低密度溶射法により第2のセラミックス層を形成する工程とを有することを特徴とする耐熱部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱疲労特性や耐熱衝撃性、さらには耐酸化性等に優れた耐熱部材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 発電用やエンジン用のガスタービンに代表される高温機器の高効率化を目指して、機器使用温度の高溫化が進められている。これに伴って、高温機器の構成部品に使用される材料には、一層高レベルの特性、例えば高温強度、高温耐食、耐酸化性等が要求されている。

【0003】 このようなことから、高強度の Ni 基超合金や Co 基超合金の表面に、耐食・耐酸化性の金属コーティングを施した部材が幅広く利用されている。また、さらなる高温環境下での使用を可能にするために、金属コーティングの表面に熱伝導率の低いセラミックス層を形成し、基材の冷却効率を高める熱遮蔽コーティングが開発されている。このような熱遮蔽コーティングを施した部材は、既に応力負荷の低いガスタービンの静翼等において、実機への適用が進められている。

【0004】 上述したような遮蔽コーティングにおいて、基材とセラミックス層との間に形成される金属層は、金属コーティングとして耐食・耐酸化性を担うと共に、基材とセラミックス層との熱膨張率の差に起因する熱応力を緩和する役割も合せ持っている。このような金属結合層には、 $M - Cr - Al - Y$ 合金（ M は Fe 、 Ni および Co から選ばれる少なくとも1種の元素）が多用されている。

【0005】 一方、最外層となるセラミックス遮熱層には、希土類酸化物やアルカリ土類酸化物を添加して安定化したジルコニア（安定化ジルコニア）が最も広く使用されている。これは、安定化ジルコニアは熱膨張率がセラミックス材料の中では大きく、加えて熱伝導率が低いためである。

【0006】 上述した遮蔽コーティングには、各種のコーティング技術が適用されている。なかでも、プラズマ溶射法が広く利用されている。プラズマ溶射法は、コー

(3)

特開平9-272987

ティング材料を幅広く選択することができ、また成膜速度が速く、厚膜の形成が可能である等の利点を有するためである。

【0007】しかし、プラズマ溶射法による従来のセラミックス遮熱層は、熱サイクルが生じる環境下で長時間使用した際に、割れや剥離等が起こりやすいという問題を有している。これは溶射層の内部に亀裂が生じやすいことに加えて、内部で発生した亀裂が進展しやすいためである。亀裂は、特に熱応力が集中する金属結合層との界面近傍部分で生じる。この界面近傍部分に生じた亀裂が、溶射層の割れや剥離等を主として引き起こしている。

【0008】さらに、プラズマ溶射法による従来のセラミックス遮熱層は、長時間高温酸化性雰囲気下で使用した際に、金属結合層の酸化を招きやすいという問題を有している。これは溶射層特有の組織等に起因するものである。この金属結合層の酸化に伴って応力が発生するため、セラミックス遮熱層が金属結合層との界面近傍から剥離してしまう。

【0009】加えて、ガスターピン等の実使用環境においては、粗大粒子等の衝突による部材の摩耗や損傷が問題となる。特に、プラズマ溶射法によるセラミックス遮熱層は、粗大粒子等が衝突した際のダメージが大きく、セラミックス遮熱層表面の摩耗や損傷が生じやすいという問題を有している。溶射層は一般的に表面の凹凸が大きく、また層内の粒子同士の結合力が低いためである。

【0010】一方、セラミックス遮熱層の形成に電子ビーム-PVD法 (EB-PVD法) に代表される物理的・化学的蒸着法を利用することも検討されている。しかし、これらの成膜方法は、溶射法と比較して成膜速度がおそく、作製コストが高いという欠点を有している。これに加えて、PVD法やCVD法等で形成したセラミックス遮熱層は、それ単独では遮熱効果が低く、また熱衝撃等により急激な亀裂発生等が生じやすいという問題を有している。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、遮熱層として機能するセラミックス層の形成方法としては、プラズマ溶射法やEB-PVD法に代表される物理的・化学的蒸着法等が利用されているが、それぞれに長所・短所を有している。このため、セラミックス遮熱層の耐熱サイクル特性、耐熱衝撃性、金属結合層等の下層の酸化抑制、遮熱効果等、さらには耐摩耗性や飛来物の衝突による損傷に対する抵抗性等を含む全ての性能を同時に満足するセラミックス遮熱層は得られていないのが現状である。

【0012】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、耐熱疲労特性および耐熱衝撃性の両特性に優れるセラミックス遮熱層を用いることにより、高溫雰囲気でかつ熱サイクルや熱衝撃等が付加されるような逆転環境下で、長時間の使用に耐え得る耐熱部材およ

びその製造方法を提供することを目的としている。本発明の他の目的は、金属結合層等の下層の酸化を抑制することによって、耐熱疲労特性をさらに高めた耐熱部材およびその製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の耐熱部材は、請求項1に記載したように、金属基材と、前記金属基材上に直接、または前記金属基材上に形成された金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とを具備する耐熱部材において、前記セラミックス遮熱層は、前記金属基材または前記金属結合層上に設けられ、弹性率E₁を有する高弹性率の第1のセラミックス層と、前記第1のセラミックス層上に設けられ、E₁ < E₂を満足する弹性率E₂を有する低弹性率の第2のセラミックス層とを有することを特徴としている。

【0014】本発明の他の耐熱部材は、請求項6に記載したように、金属基材と、前記金属基材上に直接、または前記金属基材上に形成された金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とを具備する耐熱部材において、前記セラミックス遮熱層は、前記金属基材または前記金属結合層上に設けられ、硬度H₁を有する第1のセラミックス層と、前記第1のセラミックス層上に設けられ、H₁ < H₂を満足する硬度H₂を有する第2のセラミックス層とを有することを特徴としている。

【0015】本発明における第1の耐熱部材の製造方法は、請求項7に記載したように、金属基材と、前記金属基材上に直接、または前記金属基材上に形成された金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とを具備する耐熱部材を製造するあたり、前記金属基材または前記金属結合層上に、PVD法、CVD法およびスピンコーティング法から選ばれる1種の成膜法により第1のセラミックス層を形成する工程と、前記第1のセラミックス層上に、溶射法により第2のセラミックス層を形成する工程とを有することを特徴としている。

【0016】第2の耐熱部材の製造方法は、請求項8に記載したように、金属基材と、前記金属基材上に直接、または前記金属基材上に形成された金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とを具備する耐熱部材を製造するあたり、前記金属基材または前記金属結合層上に、細粒粉末を用いた高密度溶射法により第1のセラミックス層を形成する工程と、前記第1のセラミックス層上に、粗粒粉末を用いた低密度溶射法により第2のセラミックス層を形成する工程とを有することを特徴としている。

【0017】本発明の耐熱部材において、金属基材または金属結合層上には高弹性率および高硬度の第1のセラミックス層が設けられている。この第1のセラミックス層は高弹性率や高硬度に由来して、高強度を有するものである。よって、セラミックス遮熱層の耐割れ性や耐衝撃性を高めることができる。すなわち、セラミックス遮

(4).

特願平9-272957

5

6

熱層への熱応力は、金属基材または金属結合層との界面近傍に集中する。このような界面近傍部分に高強度を有する第1のセラミックス層を配置することで、セラミックス遮熱層の界面近傍部分における亀裂や割れ等の発生を抑制することができる。従って、これらに起因するセラミックス遮熱層の剥離を防止することが可能となる。

【0018】ただし、セラミックス遮熱層全体を高弾性率および高硬度を有するセラミックス層で形成すると、熱サイクル等が印加された際にセラミックス層内で発生する応力が大きくなるため、熱衝撃や熱応力等により急激に亀裂が進展して割れ等が発生しやすくなる。これに對して、本発明では低弾性率および低硬度を有する第2のセラミックス層を第1のセラミックス層上に形成しているため、セラミックス遮熱層全体としての発生応力を小さくすることができる。従って、熱衝撃や熱応力等によるセラミックス遮熱層の剥離等を抑制することが可能となる。

【0019】セラミックスの弾性率および硬度はその密度に大きく影響される。よって、選択するセラミックス材料により多少異なるが、第1のセラミックス層を相対密度が28%以上の高密度セラミックス層とし、第2のセラミックス層を相対密度が88%未満の低密度セラミックス層とすることによって、高弾性率および高硬度の第1のセラミックス層、および低弾性率および低硬度の第2のセラミックス層を容易に実現することができる。特に、上記した相対密度の範囲はセラミックスとしてジルコニアを使用した場合に好適である。

【0020】なお、上述した本発明における相対密度はジルコニア層を想定したもので、セラミックス層を構成する物質が異なる場合、すなわち弾性率や熱膨張係数が異なる場合には、最適な相対密度は変化する。

【0021】さらに、高密度の第1のセラミックス層は、金属基材または金属結合層の酸化抑制に寄与する。従って、金属基材または金属結合層の酸化に伴って発生する応力によって、セラミックス遮熱層の界面近傍からの剥離をより一層有效地に抑制することができる。一方、低密度の第2のセラミックス層は熱遮蔽性に優れる。従って、十分な熱遮蔽効果を得ることができる。

【0022】【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0023】図1は、本発明の一実施形態による耐熱部材の要部構成を示す断面図である。同図において、1は金属基材であり、この金属基材1としてはFe、NiおよびCから選ばれる少なくとも1種の元素を主成分とする耐熱合金が挙げられる。金属基材1には、使用用途等に応じて各種公知の耐熱合金を適宜選択して使用することができる。実用上は、IN738、IN738L、IN939、Mar-M247、RENE80、CM-247、CMSX-2、CMSX-4等のNi基超

耐熱合金や、FSX-414、Mar-M509等のC_o基超合金を用いることが有効である。

【0024】上述した金属基材1の表面には、耐食・耐酸化性に優れ、かつ金属基材1と後述するセラミックス遮熱層3との中间の熱膨張係数を有する金属結合層2が被覆形成されている。金属結合層2は例えばM-Cr-Al-Y合金（MはFe、NiおよびC_oから選ばれる少なくとも1種の元素である）からなる。なお、図2に示すように、金属基材1上に直接セラミックス遮熱層3を被覆形成することも可能である。

【0025】M-Cr-Al-Y合金からなる金属結合層2は、上記したように金属基材1の耐食・耐酸化性を保証すると同時に、金属基材1/セラミックス遮熱層3間の熱膨張係数の違いによる熱応力を緩和するものである。M-Cr-Al-Y合金の具体的な組成としては、上記した性能を総合的に考慮して、一般的には0.1~20重量%のAl、10~35重量%のCr、0.1~5重量%のYを含み、残部がNiおよびC_oから選ばれる少なくとも1種の元素から実質的なものが好ましく用いられる。さらに、用途によってはM-Cr-Al-Y合金に、Ti、Nb、Hf、Zr、TaおよびWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を5重量%以下の範囲で添加してもよい。

【0026】金属結合層2は、プラズマ溶射法、高周波炎溶射法（HVOF法）、物理的蒸着法（PVD法）、化学的蒸着法（CVD法）等の成膜方法によって形成することができる。実用上はプラズマ溶射法が最も有効である。特にプラズマ溶射法の中でも、減圧空気中で溶射プロセスを行う減圧プラズマ溶射法が好ましい。これにより、成膜時の金属結合層2の酸化を抑制して、優れた耐酸化性を付与することができる。

【0027】金属結合層2の厚さは、10~500μm程度の範囲から用途に応じて選択することができる。例えば、ガスバーピン翼部では50~300μm程度が酸化寿命や金属基材1とセラミックス遮熱層3間の応力緩和効果の観点から適当である。

【0028】上述したような金属結合層2上（もしくは金属基材1上）には、セラミックス遮熱層3が被覆形成されている。これらによつて、例えば高周波機器の構成材料として使用される耐熱部材4が構成されている。

【0029】セラミックス遮熱層3の構成材料としては、ジルコニア（ZrO₂）、アルミナ（Al₂O₃）、アルミニウム酸化物（Al₂O₃-TiO₂）、マグネシア（MgO）、スピネル（MgAl₂O₄）、窒化ケイ素（Si₃N₄）、サイアコン（Si-Al-O-N）、窒化アルミニウム（Al₂N）、窒化チタン（Ti₃O₅）、炭化ケイ素（SiC）等の種々のセラミックス材料を使用することが可能である。

【0030】これらセラミックス材料のうち、ジルコニア

アは低い熱伝導率と大きな熱膨張係数を有することから、セラミックス遮熱層3の構成材料として好適である。またZrO₂の相変化を抑制するための安定化剤としては、Y₂O₃、CaO、MgO等が用いられている。これらの中でもY₂O₃が最も好ましく、特にY₂O₃を8重量%程度含む部分安定化ジルコニアが極めて優れた特性を示す。なお、後述する第1のセラミックス層3aには、後に詳述するように、焼結体の弾性率がジルコニアより大きいアルミナ、アルミニナ-チニア系酸化物、マグネシア、スピネル等も好ましく用いられる。

【0031】セラミックス遮熱層3の厚さ（全体としての厚さ）は、用途に応じて100～3000μm程度の範囲から適宜選択される。例えば、ガスタービン部では100～300μm程度、燃焼器内面では200～2000μm程度とすることが好ましい。

【0032】上述したセラミックス遮熱層3は、金具結合層2または金属基材1の直上に設けられ、弾性率E₁を有する高弾性率の第1のセラミックス層3aと、この第1のセラミックス層3a上に設けられ、E₂ < E₁を満足する弾性率E₂を有する低弾性率の第2のセラミックス層3bとを有している。

【0033】弾性率は硬度と密接に関連することから、第1のセラミックス層3aは高硬度のセラミックス層、および第2のセラミックス層3bは低硬度のセラミックス層といい換えることもできる。この場合、第1のセラミックス層3aの硬度H₁と第2のセラミックス層3bの硬度H₂とは、少なくともH₁ > H₂を満足せらるものとする。

【0034】上述したような高弾性率および高硬度を有する第1のセラミックス層3aを、金具結合層2または金属基材1の直上に形成することによって、セラミックス遮熱層3の耐剥離性や耐割れ性を高めることができる。なぜなら、セラミックス遮熱層3に熱サイクル等が印加された場合、それによる熱応力は金具結合層2または金属基材1との界面近傍に集中する。このような界面近傍部分に、高弾性率および高硬度に基づいて高強度を有する第1のセラミックス層3aを形成することによって、熱応力に起因する亀裂や割れの発生を抑制することができる。従って、界面近傍部分の亀裂や割れ等に起因するセラミックス遮熱層3の剥離を防止することが可能となる。

【0035】ただし、セラミックス遮熱層3全体を高弾性率および高硬度を有する第1のセラミックス層3aで形成すると、熱サイクル等が印加された際にセラミックス層内に発生する応力α₁が大きくなるため、熱衝撃や熱応力等により急激に亀裂が進展して割れ等が発生しやすくなる。

【0036】ここでセラミックス層内に生じる応力α₁は、 $\alpha_1 = E_1 \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T / (1 - \nu_1^2)$ で表される。式中、E₁は弾性率、Δα₁は熱膨張率の差、ΔTは温度差、

v₁はボアソン比である。条件が一定の場合には△α₁、△Tおよびv₁は定数となるため、セラミックス層の弾性率E₁が大きいほど、発生応力α₁は大きくなる。このため、セラミックス遮熱層3全体を第1のセラミックス層3aで形成した場合には、耐熱衝撃性等が大幅に低下する。

【0037】一方、第2のセラミックス層3bは低弾性率および低硬度を有しており、その内部に生じる応力α₂は小さい。このような第2のセラミックス層3bを第1のセラミックス層3a上に同じ膜厚で形成した場合、セラミックス遮熱層3全体としての弾性率E₂はおおよそ $E_2 = (E_1 + E_2) / 2$ で表される。すなわち、それぞれの構成膜厚比によって、セラミックス遮熱層3全体としての弾性率E₂をE₁ < E₂ < E₁に変化させることができる。

【0038】このように、セラミックス遮熱層3全体としての弾性率E₂を、低弾性率の第2のセラミックス層3bを形成して下げるによって、セラミックス遮熱層3全体としての発生応力α₂を小さくすることができる。セラミックス遮熱層3全体としての発生応力α₂は $\alpha_2 < \alpha_1 < \alpha_1$ となる。従って、高弾性率および高硬度を有する第1のセラミックス層3a上に、低弾性率および低硬度の第2のセラミックス層3bを形成することによって、熱衝撃や熱応力等により急激に亀裂が進展して割れ等が発生することを抑制することができる。

【0039】第1のセラミックス層3aの厚さは、同層の弾性率、硬度、密度（気孔率）や使用環境条件等によって異なるものの、ガスタービンの動静翼に使用する場合には、上述したような理由から0.1～200μm程度とすることが好ましい。第1のセラミックス層3aの厚さが0.1μm未溝であると、金具結合層2または金属基材1に対する十分な密着性が得られないおそれがある。また、金具結合層2または金属基材1の酸化抑制効果も低下する。一方、第1のセラミックス層3aの厚さが200μmを超えると、セラミックス遮熱層3全体としての発生応力が大きくなるため、逆に割れ等が生じやすくなり、さらには熱衝撃性の低下等を招くおそれがある。第1のセラミックス層3aの厚さは、同層の弾性率や硬度が大きいほど、薄く設定することが好ましい。

【0040】また、耐熱部材4の使用温度によっても、第1のセラミックス層3aの形成範囲や強度を適宜設定することが好ましい。例えば、耐熱部材4の使用温度が1073K以下の場合、発生する熱応力は小さいため、割れや剥離等が生じやすい部位は金具結合層2または金属基材1の直上から0.1～200μm程度の範囲のセラミックス被覆層3内部である。従って、このような範囲に高強度を有する第1のセラミックス層3aを配置することで、セラミックス遮熱層3の耐割れ性や耐剥離性を高めることができる。

【0041】使用環境温度が1273K以上である場合や応力が大きく作用する場合には、セラミックス被覆層3の

剥離部位はより金属結合層2または金属基材1との界面に近い部分となる。具体的には、金属結合層2または金属基材1の直上から0.1~50μm程度の範囲となる。このような場合には、この大きな応力が作用する部分をより一層高強度化することが望ましい。すなわち、弾性率および硬度がより大きいセラミックス層をその部分に存在させることができが好ましい。

【0042】第2のセラミックス層3bの厚さは、想定される破壊応力や必要とされる熱遮蔽性等を考慮して設定すればよく、具体的には50~3000μm程度とすることが好ましい。第2のセラミックス層3bの厚さが50μm未満であると、セラミックス遮熱層3全体としての熱衝撃強度や効果や熱遮蔽性等が低下するおそれがある。一方、3000μmを超えると耐熱サイクル性の低下等を招くおそれがある。

【0043】第1のセラミックス層3aは、上述したように高弾性率および高硬度を有する層である。第1のセラミックス層3aの弾性率E₁は、基本的には第2のセラミックス層3bの弾性率E₂より高ければよいが、具体的には450Pa以上とすることが好ましい。第1のセラミックス層3aの弾性率E₁が450Pa未満であると、セラミックス遮熱層3の金属結合層2または金属基材1との界面近傍部分からの剥離を抑制することができないおそれがある。第1のセラミックス層3aの弾性率E₁は、耐剥離性や耐剥離性等を一層高めることができると300Pa以上とすることがより好ましい。

【0044】一方、第2のセラミックス層3bの弾性率E₂は450Pa未満であることが好ましい。第2のセラミックス層3bの弾性率E₂が450Paを超えると、セラミックス遮熱層3全体としての発生応力を十分に小さくすることができないおそれがある。第2のセラミックス層3bの弾性率E₂は、より一層発生応力を低減することができる400Pa以下とすることがより好ましい。ただし、第2のセラミックス層3bの弾性率E₂があまり小さすぎると、セラミックス層としての本質的な強度が損われるため、200Pa以上とすることが好ましい。

【0045】なお、本発明で言うセラミックス層の弾性率Eとは、各セラミックス層を単独で形成した場合に測定した値を指すものである。弾性率E₁(=ε₁/σ₁)は、単独で形成したセラミックス層に応力を加え、その際の弾性歪みε₁を測定することにより求められる。

【0046】また、第1のセラミックス層3aの硬度H₁は、基本的には第2のセラミックス層3bの硬度H₂より高ければよいが、具体的には650HV以上であることが好ましい。第2のセラミックス層3bの硬度H₂は650HV未満であることが好ましい。これら第1および第2のセラミックス層3a、3bの硬度H₁、H₂の規定は、上記した弾性率E₁、E₂と同様な理由に基づくものである。なお、本発明で言うセラミックス層(断面または表面)の硬度Hとは、200gfの荷重を30秒間保持した

際に得られるビックアース硬度(HV)を指すものとする。

【0047】上記したような高弾性率の第1のセラミックス層3aを得る手段としては、まず材料特性としての弾性率が高い材料を使用することが挙げられる。焼結体の弾性率が比較的大きいアルミナ、アルミニーチタニア複合酸化物、マグネシア、スピネル等は、第1のセラミックス層3aの構成材料として好ましく用いられる。この際、低弾性率の第2のセラミックス層3bには、それより焼結体の弾性率が低く、かつ熱遮蔽性に優れる安定化ジルコニアが好ましく用いられる。

【0048】上記した高弾性率のセラミックス材料のうち、特にマグネシアは熱膨張率がセラミックス材料としては大きく、かつジルコニアのそれよりも大きいため、金属結合層2または金属基材1との熱膨張率差(△α)を低下させることができる。このような物質層を金属結合層2または金属基材1の直上に形成すると、セラミックス遮熱層3の剥離原因である、熱膨張率差△αに比例する熱応力を低下させることができるので有利である。

【0049】ただし、上記したセラミックス材料は、熱遮蔽性がジルコニアに比べて劣るため、セラミックス遮熱層3の一部として用いることが好ましい。例えば、第1のセラミックス層3aをアルミナ、アルミニーチタニア系酸化物、マグネシア、スピネル等で構成した場合には、第2のセラミックス層3bは熱遮蔽性に優れる安定化ジルコニアを用いることが好ましい。また、第1のセラミックス層3aの一部として用いてもよい。

【0050】前述したように、弾性率は硬度と密接に関係するため、高硬度のセラミックス層は第1のセラミックス層3aとして好適である。さらに、セラミックス層の弾性率および硬度はその密度や表面粗さに大きく影響される。従って、セラミックス層の相対密度を高密度化することによっても、高弾性率および高硬度を有する第1のセラミックス層3aを得ることができる。第2のセラミックス層3bについては、相対密度を低く設定することによって、低弾性率および低硬度を得ることができる。

【0051】すなわち、第1のセラミックス層3aは高密度のセラミックス層により実現することができ、また第2のセラミックス層3bは低密度のセラミックス層により実現することができる。この場合、第1のセラミックス層3aの相対密度D₁と第2のセラミックス層3bの相対密度D₂とは、少なくともD₁ > D₂を満足させるものとするが、具体的には第1のセラミックス層3aの相対密度D₁は88%以上とすることが、また第2のセラミックス層3bの相対密度D₂は88%未満とすることが好ましい。

【0052】第1のセラミックス層3aの相対密度D₁が88%未満であると、高弾性率および高硬度を達成することができないだけおそれがあるだけでなく、金属結合層2または金属基材1の軟化を促進して、セラミックス

(7)

特開平9-272987

11

12

遮熱層3の界面近傍からの剥離が生じやすくなる。言い換えると、金属結合層2または金属基材1の直上に、相対密度D₁が88%以上の高密度の第1のセラミックス層3aを形成することにより、金属結合層2または金属基材1の酸化を抑制することができる。従って、金属結合層2の酸化等に伴って発生する応力により、セラミックス遮熱層3の界面近傍からの剥離をより一層有効に抑制することが可能となる。第1のセラミックス層3aの相対密度D₁は、弾性率や硬度、さらには金属結合層2または金属基材1の酸化抑制の観点から、90%以上とすることがより好ましい。

【0053】一方、第2のセラミックス層3bの相対密度D₂が88%を超えると、低弾性率および低硬度を達成することができないだけおそれがあるだけでなく、熱遮蔽性が低下して、セラミックス遮熱層3としての本来の特性を損うおそれがある。言い換えると、相対密度D₂が88%未満の低密度の第2のセラミックス層3bを第1のセラミックス層3a上に形成することによって、十分な熱遮蔽効果を得ることができる。さらに、第2のセラミックス層3bにより熱遮蔽に必要な傾度を満すことができる。第2のセラミックス層3bの相対密度D₂は、熱遮蔽性等の観点から85%以下とすることがより好ましい。ただし、第2のセラミックス層3bの相対密度D₂があまり小さすぎると、セラミックス層としての本質的な強度が損われるため、相対密度D₂は75%以上とすることが好ましい。

【0054】相対密度D₁が88%以上の第1のセラミックス層3aは例えばPVD法、CVD法、スピニング法等により容易に形成することができる。特に、PVD法の中でも電子ビームを用いたEB-PVD法を適用することが好ましい。

【0055】安定化ジルコニアを用いて、上記したような方法で高密度の第1のセラミックス層3aを形成する場合、金属結合層2または金属基材1に対してa軸またはc軸のいずれか、またはそれら双方の方向に配向したセラミックス層とすることが好ましい。このような配向性を有する高密度ジルコニア層は、金属結合層2または金属基材1に対して良好な密着性を示す。よって、セラミックス遮熱層3と金属結合層2または金属基材1との界面で起こる剥離を抑制し、セラミックス遮熱層3の耐熱疲労特性の向上に効果を発揮する。

【0056】なお、ここで言う配向とは、X線回折法を用いて例えば安定化ジルコニア層の回折強度I(h,k,l)を測定した場合に、I₁₁₁(200)またはI₁₁₁(002) (tは正方晶系、cは立方晶系を意味する)のどちらか、あるいはその回折強度の和が、(200)、(002)またはそれらの高次の回折面以外で最も大きい回折強度に対して1.0倍を超えることを意味する。

【0057】相対密度D₁が88%以上の第1のセラミックス層3aは、上述した形成法以外に、溶射法によって

も形成することができる。この場合、溶射原料として用いる粉末は、例えば粒径分布が0.1~88μmというような細粒粉末が好ましい。溶射原料粉末の粒径分布は1~60μmの範囲がより好ましく、さらには10~40μmの範囲が望ましい。このような細粒粉末を使用した高密度溶射法によれば、第1のセラミックス層3aを比較的容易に形成することができる。

【0058】特に、細粒状の溶射原料粉末には、造粒粉末や造粒焼成粉末等よりも溶融粉砕粉末を用いることが好ましい。溶融粉砕粉末は、セラミックス層の高弾性率化、高硬度化、高密度化等に寄与するためである。さらに、高密度の第1のセラミックス層3aを形成する際の溶射法としては、大気溶射法よりも減圧雰囲気中の溶射やHVOF法等を適用することが望ましい。

【0059】相対密度D₂が88%未満の第2のセラミックス層3bは、溶射法により容易に形成することができる。適用する溶射法は実用上はプラズマ溶射法が最も有効である。また、この際に溶射原料として用いる粉末は、例えば粒径分布が10~150μmというような粗粒粉末が好ましい。溶射原料粉末の粒径分布は44~125μmの範囲がより好ましく、さらには60~125μmの範囲が望ましい。また特に、粗粒状の溶射原料粉末には溶融粉砕粉末よりも、造粒粉末や造粒焼成粉末を用いることが好ましい。造粒粉末や造粒焼成粉末は、セラミックス層の低弾性率化、低硬度化、低密度化等に寄与するためである。

【0060】各セラミックス層3a、3bの表面状態について、表面粗さが小さいほど弾性率や硬度を高めることができる。従って、第1のセラミックス層3aの表面粗さは小さくすることが好ましい。逆に、第2のセラミックス層3bの表面粗さは大きくすることが好ましい。この際、第1のセラミックス層3aの表面粗さR_aと第2のセラミックス層3bの表面粗さR_bとは、少なくともR_a < R_bを満足させることが好ましい。

【0061】特に、第2のセラミックス層3bの表面粗さは、十点平均粗さR_aをR_a ≥ 55μm、最大高さR_{max}をR_{max} ≥ 80μm、中心線平均粗さR_cをR_c ≥ 7.5μmとすることが好ましい。これら表面粗さは少なくともその1つを満足されればよいが、全てを満足させることが望ましい。このような表面粗さを有するセラミックス層は、熱サイクル等により亀裂が発生しにくく、さらに亀裂の進展を迂回させることができるために、より一層耐熱疲労特性の向上を図ることが可能となる。第2のセラミックス層3bの表面粗さはR_a > 58μm、R_{max} > 90μm、R_c > 8.0μmとすることがさらに好ましい。

【0062】上述したように、金属結合層2または金属基材1の直上に形成された高弾性率、高硬度、高密度を有する第1のセラミックス層3aと、この第1のセラミックス層3b上に形成された低弾性率、低硬度、低密度

(8)

特願平9-272987

13

を有する第2のセラミックス層3bとで、セラミックス遮熱層3を構成することによって、熱疲労による割れや剥離の発生、および熱衝撃等による割れの発生を共に安定に抑制することができる。従って、この実施形態の耐熱部材4は、高温雰囲気でかつ熱サイクルや熱衝撃等が付加されるような運転環境下で、長時間安定して使用することができるものである。このような耐熱部材4は、ガスタービンやエンジン等の高温機器の構成材料として好適である。

【0063】ところで、セラミックス遮熱層3、特にジルコニア層を有する耐熱部材4を、長時間高温酸化性雰囲気中で使用した場合、その下部の金属結合層2の酸化を完全に防止することは極めて困難である。そして、この酸化層の形成によって、セラミックス遮熱層3の密着性が低下して、剥離(酸化物層内での剥離)が生じる場合がある。

【0064】そこで、高温酸化性雰囲気中での金属結合層2上に生成する酸化層の成長速度を抑制するために、第1のセラミックス層3aを低酸素濃度雰囲気中で作製したり、また作製後も低酸素濃度雰囲気中で熱処理を施すことが好ましい。このような成膜および熱処理によれば、第1のセラミックス層3aと金属結合層2との界面に、緻密なアルミナ層を形成することができる。この熱処理は相対密度が大きいセラミックス層3aに対して有効であり、特に相対密度88%以上の開気孔が小さい第1のセラミックス層3aに対して効果的である。

【0065】上記した熱処理等によって、例えば図3に示すように、金属結合層2と第1のセラミックス層3aとの間に予め緻密なアルミナ層5を形成しておく。この緻密なアルミナ層5は、第1のセラミックス層3aから金属結合層2への酸素拡散を抑制する。セラミックス遮熱層3を金属基材1上に直接形成する場合においても、同様な熱処理が有効である。低酸素濃度雰囲気中で熱処理を施すことによって、第1のセラミックス層3a特にジルコニア層中の酸素欠損量が増加するため、金属結合層2の酸化に消費される酸素が低減される。これによって、酸化層の成長速度を抑制することができる。

【0066】また、予め低酸素濃度雰囲気中での熱処理により形成したアルミナ層5は、その成長速度が小さいことから高密度化される。この高密度のアルミナ層5は酸素の拡散を抑制することから、その結果としてさらに酸化層の成長速度を抑制することができる。これらによって、金属結合層2上の酸化層内での亀裂等に伴う第1のセラミックス層3aの剥離を抑制することができる。

【0067】具体的な熱処理条件としては、雰囲気酸素濃度は膜系分圧で0.2気圧以下とすることが好ましい。また処理温度は、773~1473K程度とすることが好ましい。雰囲気酸素濃度は小さいほどよく、望ましくは真空中で行うとよい。熱処理温度に関しては、高温であるほど短時間で第1のセラミックス層3aの酸素欠損を造出することができるため、金属基材1や金属結合層2の耐熱温度を考慮して設定することが好ましい。一方、低温においては十分にアルミナ層5を形成することができず、酸化層の成長抑制効果が不十分となることから、熱処理温度は773K以上とすることが好ましい。

【0068】この熱処理は基本的には第1のセラミックス層3aの形成後に行うものとするが、第2のセラミックス層3bの形成後に行なってもよいし、また第1のセラミックス層3aの形成を低酸素濃度雰囲気中で行なってもほぼ同様な効果が得られる。次に、本発明の他の実施形態による耐熱部材について、図4を参照して説明する。図4に示す耐熱部材6は、前述した実施形態における第2のセラミックス層3b上に、さらに第1のセラミックス層3aと同様な高弾性率、高硬度、高密度を有する第3のセラミックス層3cが形成されている。セラミックス遮熱層3は、これら3層のセラミックス層3a、3b、3cで構成されている。それ以外の構成については前述した実施形態と同様である。

【0069】第3のセラミックス層3cの条件については、弹性率E₃はE₁ > E₃を満足させる。硬度H₃はH₁ > H₃を満足させる。相対密度D₃はD₃ > D₁を満足させる。これらの具体的な条件は、前述した第1のセラミックス層3aと同様とすることが好ましい。

【0070】本発明の耐熱部材を用いたガスタービンや航空機用エンジンの実機使用環境においては、微細な粉塵や粗粒子がセラミックス遮熱層3に衝突して損傷を与えるという問題がある。そこで、セラミックス遮熱層3の最表面に高弾性率、高硬度、高密度の第3のセラミックス層3cを形成する。これによって、飛来物等によるセラミックス遮熱層3の損傷や摩耗を抑制することができる。

【0071】セラミックス遮熱層3全体を高密度のセラミックス層で構成した場合には、表面の損傷により内部にまで亀裂や割れが急速に進行し、局部的に酸化が促進されてセラミックス遮熱層3の剥離等が生じるおそれが大きい。これに対して、高弾性率、高硬度、高密度の第1のセラミックス層3a、低弾性率、低硬度、低密度の第2のセラミックス層3b、および高弾性率、高硬度、高密度の第3のセラミックス層3cを順に形成したセラミックス遮熱層3においては、中間の第2のセラミックス層3bによって、急激な亀裂進展や熱応力が緩和されるため、セラミックス遮熱層3の剥離等を有效地に防止することができる。

【0072】第3のセラミックス層3cは、第1のセラミックス層3aと同様にPVD法、CVD法、スピンドルティング法、細孔粉末を用いた高密度溶射法等により形成することができる。溶射法のうちでも、特に低真空溶射法、HVOF法、JP(ジェットプラズマ)法等が好ましく用いられる。

(9)

特開平9-272987

15

16

【0073】またこれら溶射法以外に、大気溶射法や上記した溶射法でセラミックス層を形成した後、レーザ処理を行って表面のみを高硬度のセラミックス層に改質するというような手法を利用してもよい。このような改質法によれば、さらに高硬度のセラミックス層を得ることができる。

【0074】上記した第3のセラミックス層3cの厚さは、第1のセラミックス層3aの膜厚よりもよるが、100μm以下とすることが好ましい。特に第1のセラミックス層3aの膜厚が大きい場合には、第3のセラミックス層3cに作用する熱応力を増加させないためにも、その膜厚を小さくすることが好ましい。また逆に、飛来物等による損傷の抑制効果を高めたい場合には、第1のセラミックス層3aの膜厚を小さくすることが好ましい。特に、第1のセラミックス層3aと第3のセラミックス層3cの膜厚の合計は、それぞれの弾性率や硬度にもよるが、300μmを超えないことが好ましい。さらに、第1および第3のセラミックス層3a、3cの膜厚合計は200μm程度とすることが望ましい。

【0075】なお、上述した各実施形態では、セラミックス遮熱層を2層構造または3層構造とする場合について説明したが、セラミックス遮熱層は4層以上のセラミックス層で構成することも可能である。例えば、第1のセラミックス層や第2のセラミックス層をそれぞれ複数の層で構成してもよい。第3のセラミックス層についても同様である。

【0076】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0077】実施例1

金属基材としてNi基超合金を用意した。1273Kに加熱したNi基超合金基材上に、スピンドルコーティング法で厚さ30μmの安定化ジルコニア層(8重量%Y2O3-ZrO2)を形成した。このスピンドルコーティング法による安定化ジルコニア層が第1のセラミックス層である。

【0078】この第1の安定化ジルコニア層の相対密度は90%であった。また、同一条件で作製した安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を以下のようにして測定した。弾性率はR<2.0μmのステンレス板上に安定化ジルコニア層のみを300μm被覆し、これを50×40mmに加工した後、歪ゲージとインストロンを用いて測定した。ピッカース硬度(Hv)は200gfの荷重(断面に対して)を30秒間保持して測定した。その結果、弾性率は50GPa、ピッカース硬度は700Hvであった。次いで、上記した第1の安定化ジルコニア層上に、同組成の安定化ジルコニア層をプラズマ溶射法により厚さ100μm以下で形成した。このプラズマ溶射法による安定化ジルコニア層の表面粗さを測定した後、再度プラズマ溶射法により同組成の安定化ジルコニア層をトータルの厚さが300μmとなるように形成した。このプラズマ溶射法による

安定化ジルコニア層が第2のセラミックス層である。プラズマ溶射法による第2の安定化ジルコニア層の相対密度は85%であった。また同一条件のプラズマ溶射法により、安定化ジルコニア層を単層で形成し、この安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を、上記した方法で測定した。その結果、弾性率は38GPa、ピッカース硬度は480Hvであった。

【0079】このようにして、2層構造の安定化ジルコニア遮熱層を有する耐熱部材を作製した。なお、第2の安定化ジルコニア層の最表面の表面粗さはRz≥55μm、Ra≥80μm、Re≥7.5μmであった。

【0080】比較例1、2

上記実施例1と同一条件で、Ni基超合金基材上にスピンドルコーティング法のみで実施例1と同厚の安定化ジルコニア層を形成した(比較例1)。また、同様にプラズマ溶射法のみで同厚の安定化ジルコニア層を形成した(比較例2)。これら比較例1、2による各安定化ジルコニア層は、実施例1と同様な相対密度、弾性率、ピッカース硬度を有するものである。

【0081】上述した実施例1および比較例1、2による各耐熱部材の試験片を、それぞれ1373K×1時間+298K×1時間を1サイクルとする熱疲労試験に供し、安定化ジルコニア遮熱層が剥離に至までの熱サイクル数を測定した。その結果、実施例1の耐熱部材では1000回を超える熱サイクルに耐え、剥離は認められなかった。一方、比較例1や比較例2では数10回で剥離が認められ、比較例1では150サイクル、比較例2では100サイクルで剥離が生じた。

【0082】なお、実施例1による耐熱部材において、第2の安定化ジルコニア層の表面粗さがRz<55μm、Ra<80μm、Re<7.5μmの場合には、耐え得る熱サイクル数に低下が認められた。

【0083】実施例2

Ni基超合金基材上に、厚さ150μmのNi-Cr-C-Al-Y層をプラズマ溶射法で形成した。この金属結合層上に、EB-PVD法で厚さ1μmの第1の安定化ジルコニア層を形成した。安定化ジルコニアの組成は4~20重量%Y2O3-ZrO2とした。Y2O3濃度を上記範囲内で変化させて、複数の部材を作製した。これら第1の安定化ジルコニア層の相対密度は、いずれも90%以上であった。また、実施例1と同様にして、EB-PVD法による各安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は48~55GPa、ピッカース硬度は650~700Hvであった。

【0084】次に、各安定化ジルコニア層に酸素分圧が0.2気圧の低酸素濃度雰囲気中で1273K×20時間の熱処理を施した。この段階で、Ni-Cr-C-Al-Y層と第1の安定化ジルコニア層との界面には、緻密なアルミナ層がそれぞれ生成していることを、SEM観察により確認した。また、第1の安定化ジルコニア層はそれ

(10)

特願平9-272987

17

18

それら軸またはc軸に配向していることを確認した。

【0085】この後、第1の安定化ジルコニア層上に第2のセラミックス層として、それぞれプラズマ溶射法で厚さ200μmの同組成の安定化ジルコニア層を形成した。このようにして、安定化ジルコニア遮熱層を有する複数の耐熱部材を作製した。プラズマ溶射法による第2の安定化ジルコニア層の相対密度はいずれも80%であった。また、実施例1と同様にして、プラズマ溶射法による各安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は28~40GPa、ピッカース硬度は400~580HVであった。

【0086】このようにして得た各耐熱部材の試験片を、まず大気中1273K×10000時間保持した後、それから1223K×1時間+298K×1時間で1サイクルとする熱疲労試験に供し、安定化ジルコニア遮熱層が剥離に至までの熱サイクル数を測定した。また、試験後のNi-Co-Cr-Al-Y層と第1の安定化ジルコニア層との界面近傍の状態をSEM観察により調べた。

【0087】その結果、Y2O3組成を問わず、初期段階以上のNi-Co-Cr-Al-Y層の酸化は抑制されていた。また、1000回を超える熱サイクル後においても剥離は認められなかった。なお、実施例2による耐熱部材において、第1の安定化ジルコニア層の配向性が(111)や(311)である場合には、耐え得る熱サイクル数に低下が認められた。

【0088】実施例3

Ni基超合金基材上に、厚さ150μmのNi-Co-Cr-Al-Y層を大気溶射法で形成した。この金属結合層上に、8重量%Y2O3-ZrO2組成の溶融粉砕粉末(粒径分布:10~88μm)を溶射原料として用いて、大気プラズマ溶射法で厚さ150μmの第1の安定化ジルコニア層を形成した。この第1の安定化ジルコニア層の相対密度は88%であった。また、実施例1と同様にして、溶融粉砕粉末を用いた大気プラズマ溶射法による安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は60GPa、ピッカース硬度は700HVであった。

【0089】次に、第1の安定化ジルコニア層上に、同組成の溶融粉砕粉末(粒径分布:10~88μm)を溶射原料として用いて、大気プラズマ溶射法で厚さ100μmの第2の安定化ジルコニア層を形成した。この第2の安定化ジルコニア層の相対密度は80%であった。また実施例1と同様にして、溶融粉砕粉末を用いた大気プラズマ溶射法による安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は35GPa、ピッカース硬度は550HVであった。第2の安定化ジルコニア層の表面粗さはRz≥58μm、Rmax≥88μm、Ra≥8.3μmであった。

【0090】比較例3

厚さ150μmのNi-Co-Cr-Al-Y層を形成し

たNi基超合金基材上に、8重量%Y2O3-ZrO2組成の造粒焼成粉末(粒径分布:10~88μm)を溶射原料として用いて、大気プラズマ溶射法で厚さ150μmの安定化ジルコニア層を形成した。この安定化ジルコニア層の相対密度は88%であった。また、実施例1と同様にして、造粒焼成粉末を用いた大気プラズマ溶射法による安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は32GPa、ピッカース硬度は480HVであった。

【0091】次いで、上記した安定化ジルコニア層上に、同組成の溶融粉砕粉末(粒径分布:10~40μm)を溶射原料として用いて、大気プラズマ溶射法で厚さ100μmの安定化ジルコニア層を形成した。この安定化ジルコニア層の相対密度は90%であった。また、実施例1と同様にして、溶融粉砕粉末を用いた大気プラズマ溶射法による安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は55GPa、ピッカース硬度は700HVであった。溶融粉砕粉末を用いて大気溶射法で形成した安定化ジルコニア層の表面粗さは、Rz≤50μm、Rmax≤70μm、Ra≤6.8μmであった。

【0092】比較例4

厚さ150μmのNi-Co-Cr-Al-Y層を形成したNi基超合金基材上に、8重量%Y2O3-ZrO2組成の造粒焼成粉末(粒径分布:10~88μm)を溶射原料とした大気プラズマ溶射法で、厚さ250μmの安定化ジルコニア層のみを形成した。この安定化ジルコニア層の相対密度は78%であった。また、実施例1と同様にして、造粒焼成粉末を用いた大気プラズマ溶射法による安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は12GPa、ピッカース硬度は470HVであった。この安定化ジルコニア層の表面粗さは、Rz≥61μm、Rmax≥90μm、Ra≥7.3μmであった。

【0093】比較例5

厚さ150μmのNi-Co-Cr-Al-Y層を形成したNi基超合金基材上に、8重量%Y2O3-ZrO2組成の溶融粉砕粉末(粒径分布:10~40μm)を溶射原料とした大気プラズマ溶射法で、厚さ250μmの安定化ジルコニア層のみを形成した。この安定化ジルコニア層の相対密度は92%であった。また、実施例1と同様にして、溶融粉砕粉末を用いた大気プラズマ溶射法による安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は70GPa、ピッカース硬度は750HVであった。この安定化ジルコニア層の表面粗さは、Rz≤53μm、Rmax≤60μm、Ra≤6.2μmであった。

【0094】上述した実施例3および比較例3、4、5による各耐熱部材の試験片を、それから1273K×1時間+298K×1時間で1サイクルとする熱疲労試験に供し、安定化ジルコニア遮熱層が剥離に至までの熱サイクル数

(11)

特開平9-272987

19

20

を測定した。その結果、実施例3の耐熱部材では、7000回を超える熱サイクルに耐え、剥離は認められなかつた。一方、比較例3では400サイクル、比較例4では500サイクル、比較例5では20サイクルで剥離が生じた。

【0095】実施例4

Ni基超合金基材上に、厚さ150μmのNi-Co-Cr-Al-Y層を大気プラズマ溶射法で形成した。この金属結合層上に、MgOの溶融粉碎粉末（粒径分布：10～40μm）を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ50μmのマグネシア層を第1のセラミックス層として形成した。このマグネシア層の相対密度は92%であった。また、実施例1と同様にして、マグネシア層の弾性率とビックカース硬度を測定した。その結果、弾性率は72GPa、ビックカース硬度は730HVであった。

【0096】次に、上記したマグネシア層上に、8重量%Y₂O₃-ZrO₂組成の溶融粉碎粉末（粒径分布：10～40μm）を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ100μmの安定化ジルコニア層を形成した。続いて、同組成の造粒焼成粉末（粒径分布：10～88μm）を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ100μmの安定化ジルコニア層を形成した。

【0097】上記した溶融粉碎粉末を用いた安定化ジルコニア層と造粒焼成粉末を用いた安定化ジルコニア層の相対密度は、それぞれ91%、82%であった。また、実施例1と同様にして、この2層構造の安定化ジルコニア層の弾性率とビックカース硬度を測定した。その結果、弾性率はそれぞれ46GPa、39GPa、ビックカース硬度はそれぞれ690HV、540HVであった。最表面の安定化ジルコニア層の表面粗さは、R_a≥63μm、R_{max}≥95μm、R_z≥8.3μmであった。

【0098】実施例5

Ni基超合金基材上に、厚さ150μmのNi-Co-Cr-Al-Y層を大気プラズマ溶射法で形成した。この金属結合層上に、MgOの溶融粉碎粉末（粒径分布：10～40μm）を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ100μmのマグネシア層を第1のセラミックス層として形成した。このマグネシア層の相対密度は85%であった。また、実施例1と同様にして、マグネシア層の弾性率とビックカース硬度を測定した。その結果、弾性率は75GPa、ビックカース硬度は740HVであった。

【0099】次に、上記したマグネシア層上に、8重量%Y₂O₃-ZrO₂組成の造粒粉末（粒径分布：10～88μm）を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ150μmの安定化ジルコニア層を形成した。この安定化ジルコニア層の相対密度は79%であった。また、実施例1と同様にして、安定化ジルコニア層の弾性率とビックカース硬度を測定した。その結果、弾性率は28GPa、ビックカース硬度は450HVであった。安定化ジルコニア層の表面粗さは、R_a≥62μm、R_{max}≥93μm、R_z≥8.0μmであった。

【0100】実施例6

Ni基超合金基材上に、厚さ150μmのNi-Co-Cr-Al-Y層を大気プラズマ溶射法で形成した。この金属結合層上に、Al₂O₃-10%TiO₂組成の溶融粉碎粉末（粒径分布：10～40μm）を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ100μmのAl₂O₃-TiO₂層を第1のセラミックス層として形成した。このAl₂O₃-TiO₂層の相対密度は82%であった。また、実施例1と同様にして、Al₂O₃-TiO₂層の弾性率とビックカース硬度を測定した。その結果、弾性率は60GPa、ビックカース硬度は680HVであった。

【0101】次に、上記したAl₂O₃-TiO₂層上に、8重量%Y₂O₃-ZrO₂組成の溶融粉碎粉末（粒径分布：10～40μm）を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ50μmの安定化ジルコニア層を形成した。続いて、同組成の造粒焼成粉末（粒径分布：10～88μm）を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ100μmの安定化ジルコニア層を形成した。

【0102】上記した2層構造の安定化ジルコニア層の相対密度はそれぞれ91%、86%であった。また実施例1と同様にして、2層構造の安定化ジルコニア層の弾性率とビックカース硬度を測定した。その結果、弾性率はそれぞれ43GPa、35GPa、ビックカース硬度はそれぞれ680HV、500HVであった。なお、最表面の安定化ジルコニア層の表面粗さは、R_a≥60μm、R_{max}≥85μm、R_z≥7.9μmであった。

【0103】上述した実施例4、5、6による各耐熱部材の試験片を、それぞれ1273K×1時間+298K×1時間を1サイクルとする熱疲労試験に供し、セラミックス遮熱層が剥離に至までの熱サイクル数を測定した。その結果、実施例4、5、6の各耐熱部材では、7000回を超える熱サイクルに耐え、剥離は認められなかつた。

【0104】さらに参考例1として、上記した実施例5のマグネシア層の厚さを210μmとする以外は、実施例5と同一構造の耐熱部材を作製した。また参考例2として、上記した実施例6のAl₂O₃-TiO₂層の厚さを220μmとする以外は、実施例6と同一構造の耐熱部材を作製した。

【0105】これら参考例1、2による耐熱部材の熱疲労試験を同様にして行ったところ、参考例1では300サイクル、参考例2では100サイクルで剥離が生じた。このように、高弾性率および高硬度の第1のセラミックス層の膜厚を厚くしすぎると、その内部で割れ等が生じやすくなることから、十分な熱疲労特性等を得ることができないおそれが生じる。

【0106】実施例7

Ni基超合金基材上に、厚さ150μmのNi-Co-Cr-Al-Y層を大気プラズマ溶射法で形成した。この金属結合層上に、基材温度を773～1153Kに加熱して、EB-PVD法で厚さ20μmの第1の安定化ジルコニア

(12)

特開平9-272987

21

層(8重量% Y_2O_3 - ZrO_2)を形成した。この第1の安定化ジルコニア層の相対密度は93%であった。また、実施例1と同様にして、EB-PVD法による第1の安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は55GPa、ピッカース硬度は680HVであった。

【0107】次に、第1の安定化ジルコニア層上にプラズマ溶射法で、厚さ100μmの同組成の安定化ジルコニア層を形成した。このプラズマ溶射法による第2の安定化ジルコニア層の相対密度は85%であった。また、実施例1と同様にして、プラズマ溶射法による第2の安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は40GPa、ピッカース硬度は580HVであった。

【0108】第2の安定化ジルコニア層の表面を鏡面研磨した後、EB-PVD法で厚さ100μmの同組成の安定化ジルコニア層を形成した。このEB-PVD法による第3の安定化ジルコニア層の相対密度は90%であった。また実施例1と同様にして、EB-PVD法による第3の安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は50GPa、ピッカース硬度は670HVであった。

【0109】比較例6、参考例3

比較例6として、厚さ150μmのNi-Cr-Cr-Al-Y層を形成した。Ni基合金基材上に、大気プラズマ溶射法で厚さ100μmの安定化ジルコニア層に形成した。また、参考例3として、厚さ150μmのNi-Cr-Cr-Al-Y層を形成したNi基合金基材上に、EB-PVD法で厚さ20μmの安定化ジルコニア層および大気プラズマ溶射法で厚さ200μmの安定化ジルコニア層を順に形成した。

【0110】これら実施例7、比較例6および参考例3による各耐熱部材の試験片に対して、SiC、SiO₂およびAl₂O₃の混合粉末を25g/minで流した条件下で、それぞれ1373K×1時間+298K×1時間を1サイクルとする熱疲労試験を実施した。その結果、実施例7による耐熱部材では500回を超える熱サイクルに耐え、また表面の損傷や剥離も認められなかった。一方、比較例6では表面損傷による亀裂発生によって、100サイクルで剥離が生じた。また、参考例3では30サイクルで剥離損傷が見られ、150サイクルを超えるとジルコニア層の大部分が損失する結果となった。

【0111】実施例8

Ni基合金基材上に、厚さ150μmのNi-Cr-Cr-Al-Y層を大気プラズマ溶射法で形成した。この金属結合層上に、8重量% Y_2O_3 - ZrO_2 組成の溶融粉碎粉末(粒径分布:10~40μm)を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ100μmの第1の安定化ジルコニア層を形成した。この第1の安定化ジルコニア層の相対密

度は93%であった。また実施例1と同様にして、大気溶射法による第1の安定化ジルコニア層の弾性率とピッカース硬度を測定した。その結果、弾性率は50GPa、ピッカース硬度は680HVであった。

【0112】次に、第1の安定化ジルコニア層上に、同組成の造粒焼成粉末(粒径分布:10~88μm)を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ100μmの第2の安定化ジルコニア層を形成した。続いて、同組成の溶融粉碎粉末(粒径分布:10~40μm)を用いた大気プラズマ溶射法で、厚さ50μmの第2の安定化ジルコニア層を形成した。

【0113】第2の安定化ジルコニア層の相対密度は87%、第3の安定化ジルコニア層の相対密度は90%であった。また、これらの弾性率およびピッカース硬度は、弾性率が40GPa、49GPa、ピッカース硬度が550HV、700HVであった。測定は実施例1と同様にして行った。第3の安定化ジルコニア層の表面粗さは、R_a≤54μm、R_z≤75μm、R_z≤6.4μmであった。

【0114】実施例9

上記実施例8において、第3の安定化ジルコニア層の厚さを100μmとする以外は、実施例8と同一条件で耐熱部材を作製した。

【0115】参考例4、5

上記実施例8において、第3の安定化ジルコニア層の厚さを200μmとする以外は、実施例8と同一条件で耐熱部材(参考例4)を作製した。また、上記実施例8において、第2の安定化ジルコニア層の厚さを150μmとすると共に、第3の安定化ジルコニア層を形成しない以外は、実施例8と同一条件で耐熱部材(参考例5)を作製した。

【0116】これら実施例8、9および参考例4、5による各耐熱部材の試験片に対して、粒径約30μmのSiC粉末を2g/L(空気と混合)で吹き付けながら、それぞれ1273K×1時間+298K×1時間を1サイクルとする熱疲労試験を実施した。その結果、実施例8、9による耐熱部材ではセラミックス遮熱層の損傷は少なく、7000回を超える熱サイクル後においても剥離は認められなかつた。

【0117】一方、参考例4ではセラミックス遮熱層の損傷は見られなかつたが、300サイクルで剥離が認められた。参考例5では実施例8、9と同様に、7000サイクル後においても剥離は認められなかつた。しかし、セラミックス遮熱層の表面の損傷が大きく、試験後の断面をSEM観察したところ、約100μm膜厚が減少してい

た。

【0118】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば耐熱疲労特性および耐熱衝撃性を共に高めた耐熱部材を提供することができる。さらに、良好な熱遮蔽効果を得た上で、セラミックス遮熱層の下層の融化を抑制すること

(13)

特願平9-272987

23

24

ができる。これらによって、高温雰囲気でかつ熱サイクルや熱衝撃等が付加されるような運転環境下での長時間の使用に耐え得る耐熱部材を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態による耐熱部材の構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の他の実施形態による耐熱部材の構成を示す断面図である。

【図3】 図1に示す耐熱部材の变形例の構成を示す断面図である。

【図4】 本発明のさらに他の実施形態による耐熱部材の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

1……金属基材

2……金属結合層

3……セラミックス焼成層

3 a……第1のセラミックス層

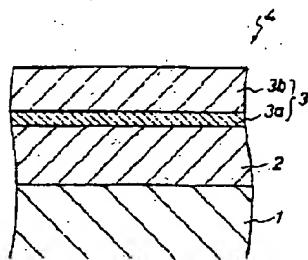
3 b……第2のセラミックス層

3 c……第3のセラミックス層

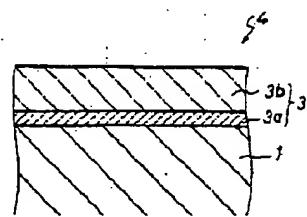
4、6……耐熱部材

5……アルミナ層

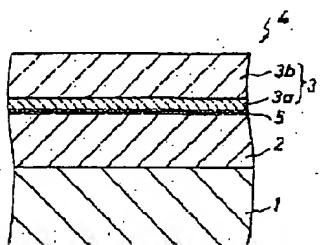
【図1】



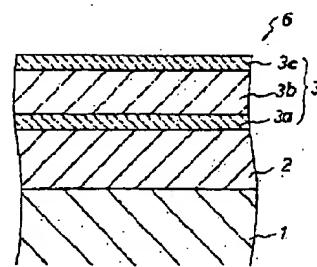
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中橋 昌子
神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地
株式会社東芝京浜事業所内